

L15 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AN 2003-176994 [18] WPIDS  
DNC C2003-046728

TI Preparation of acid-modified polypropylene resin, useful e.g. for blending with other polymers, by reaction with carboxylic acid in presence of specific organic peroxide.

DC A17 A32 E17

IN KITANO, K; SANADA, T

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 6

PI DE 10208135 A1 20020905 (200318)\* 6p

CN 1373145 A 20021009 (200318)

JP 2002256023 A 20020911 (200318) 5p <--

JP 2002308947 A 20021023 (200318) 5p

KR 2002070637 A 20020910 (200318)

US 2002161131 A1 20021031 (200318)

US 6569950 B2 20030527 (200337)

SG 96272 A1 20030523 (200347)

ADT DE 10208135 A1 DE 2002-10208135 20020226; CN 1373145 A CN 2002-102079  
20020121; JP 2002256023 A JP 2001-53964 20010228; JP 2002308947 A JP  
2001-119305 20010418; KR 2002070637 A KR 2002-9938 20020225; US 2002161131  
A1 US 2002-43089 20020114; US 6569950 B2 US 2002-43089 20020114; SG 96272  
A1 SG 2001-8122 20011231

PRAI JP 2001-119305 20010418; JP 2001-53964 20010228

AN 2003-176994 [18] WPIDS

AB DE 10208135 A UPAB: 20030317

NOVELTY - Preparation of acid-modified polypropylene resin (A) comprises kneading a mixture of (wt. pts.): starting resin (100); unsaturated carboxylic acid or its derivative (I) (0.1-20); and organic peroxide (II) (0.01-20) for which the temperature where half-life is 1 min is 50-120 deg. C.

USE - The acid-modified resins are used in mixtures with other polymers; with inorganic materials to form composites, or for lamination on metals.

ADVANTAGE - The resin can be acid-modified without reduction in its molecular weight; the proportion of carboxy groups is increased and productivity is improved. Acid-modified resins have better compatibility with other polymers, inorganic materials and metals.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256023

(P2002-256023A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>C 08 F 8/46  
8/00

識別記号

F I

C 08 F 8/46  
8/00

マーク(参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-53964(P2001-53964)

(22)出願日 平成13年2月28日(2001.2.28)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 北野 勝久

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工  
業株式会社内

(72)発明者 菊田 隆

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工  
業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法

(57)【要約】

【課題】 分子量の低下が少なく、酸のグラフト量が多く、かつ生産性の優れた酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法を提供する。

【解決手段】 下記の(A)100重量部に対して、  
(B)0.1~20重量部及び(C)0.01~20重量部を配合して混練する酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法。

- (A) : ポリプロピレン樹脂
- (B) : 不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体
- (C) : 半減期1分となる分解温度が50~120°Cである有機過酸化物

(2)

2

## 【特許請求の範囲】

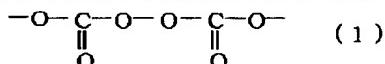
【請求項1】 下記の(A)100重量部に対して、(B)0.1~20重量部及び(C)0.01~20重量部を配合して混練する酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法。

(A) : ポリプロピレン樹脂

(B) : 不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体

(C) : 半減期1分となる分解温度が50~120℃である有機過酸化物

【請求項2】 (C)が下記構造式(1)で表される構造を分子骨格中に有する請求項1記載の製造法。



【請求項3】 押出機を用いて混練する請求項1又は2記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、分子量の低下が少なく、酸のグラフト量が多く、かつ生産性の優れた酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン樹脂は、比較的安価で、かつ良好な成形性、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性、外観等を有するため、各種成形品に加工され多方面の分野で使用されている。さらにその特長を活かすために、異種ポリマーとブレンドしたりアロイ化したり、各種の無機材料と組み合わせて複合材料としたり、あるいは金属に積層して、より優れた特長を有する材料を形成する試みが行われている。

【0003】 しかし、極性基のないポリプロピレン樹脂は、接着性、塗装性、印刷性等に問題があり、無機材料や金属との接着性が良好ではなかった。また、極性基を有する異種ポリマー、特にポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイト樹脂、ポリフェニレンオキサオド樹脂等のいわゆるエンジニアリングプラスチックとは相容性が低いために、両者を配合したポリマー・アロイは耐衝撃性や機械的強度などが低くなり、成形品表面剥離が生じるという問題があった。

【0004】 この問題を解決するためにポリプロピレン樹脂を改質する方法が提案され、電子線、放射線やオゾン等でのポリプロピレンを処理する方法、あるいは、有機過酸化物等ラジカル発生剤存在下、不飽和カルボン酸及びその誘導体等をグラフト変性させる方法が行われている。

【0005】 この中で一般的に用いられるのは、混練押出機を使用して溶融状態でポリプロピレン樹脂を不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性させる方法である。この方法では、グラフト化に際して有機過酸化物

等を開始剤として用いるか、あるいは紫外線や放射線の照射が必要であり、ポリプロピレン樹脂の一部が酸化反応を引き起こしたり分解したりする。このため、グラフト量を向上させるために有機過酸化物等の開始剤の添加量を増やしていくとMFRの著しい上昇が発生するので、開始剤の添加量にはおのずと限界があり、その結果グラフト量向上にも限度があるという問題が生じた。

【0006】 この問題を解決するためにえられる酸変性ポリプロピレン樹脂の分子量低下を抑制する方法として、スチレンを添加する方法(井出文雄著、実用ポリマー・アロイ設計、P.51工業調査会(1996))、ジビニルベンゼンを添加する方法(特開平7-173229号公報)が開示されているが十分とはいえない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明は、分子量の低下が少なく、酸のグラフト量が多く、かつ生産性の優れた酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法を提供する点にある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の有機過酸化物を用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、下記の(A)100重量部に対して、(B)0.1~20重量部及び(C)0.01~20重量部を配合して混練する酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法に係るものである。

(A) : ポリプロピレン樹脂

(B) : 不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体

(C) : 半減期1分となる分解温度が50~120℃である有機過酸化物

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の成分(A)はポリプロピレン樹脂である。ポリプロピレン樹脂としては、プロピレン単独重合体又はエチレン-プロピレンランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレンブロック共重合体があげられる。また、これらの重合体をブレンドしてもかまわない。前述の $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、2-メチル-1-プロパン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペン

テノ、3-メチル-1-ペンテノ、4-メチル-1-ペンテノ、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテノ、エチル-1-ペンテノ、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテノ、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘプテン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ペンテノ、プロピル-1-ペンテノ、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセ

(3)

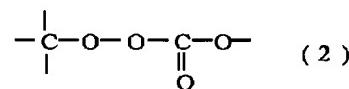
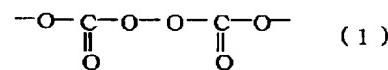
3

ン、1-ウンデセン、1-ドデセン等をあげることができる。

【0010】本発明の成分(B)は、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体である。(B)としては、同一分子内に少なくとも一種の不飽和基(i)と少なくとも一種の極性基(ii)を併せ持つ化合物及び/又は製造工程内で脱水反応等により構造が変化し、同一分子内に少なくとも一種の不飽和基(i)と少なくとも一種の極性基(ii)を併せ持つ構造に変化する化合物である。少なくとも一種の不飽和基(i)としては、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合があげられる。少なくとも一種の極性基(ii)としては、カルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アジド、酸ハロゲン化物、あるいはオキサゾリン、ニトリルなどの官能基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、又は、イソシアヌ酸エステル基などがあげられる。同一分子内に少なくとも一種の不飽和基(i)と少なくとも一種の極性基(ii)を併せ持つ化合物としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアヌ酸エステルが用いられる。また、ポリプロピレン樹脂にグラフトする工程で脱水して不飽和カルボン酸を生じるものも用いられる。具体的には、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、メタクリル酸ナトリウム等があげができる。ポリプロピレン樹脂にグラフトする工程で脱水して不飽和カルボン酸を生じるものとしては、クエン酸、りんゴ酸をあげができる。これらの不飽和カルボン酸及びその誘導体(B)のうち、好ましいのはアクリル酸及びメタクリル酸のグリシルエステル及び無水マレイン酸である。不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体の添加量は、ポリプロピレン樹脂(A)100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。添加量が過少であるとポリプロピレン樹脂へのグラフト量が低下して十分な接着強度は得られない。また、添加量が過多になると樹脂中の未反応の不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体(B)が多くなり、十分な接着強度は得られない。なお、(B)として不飽和カルボン酸とその誘導体を併用した場合の(B)添加量は、その合計量を基準とする。

4

【0011】本発明の成分(C)は、半減期が1分となる分解温度が50~120℃である有機過酸化物であり、好ましくは該分解温度が70~110℃である有機過酸化物である。分解温度が低すぎるとグラフト量が向上せず、分解温度が高すぎると樹脂の分解が促進される。また、これらの有機過酸化物は分解してラジカルを発生した後、ポリプロピレン樹脂からプロトンを引き抜く作用があることが好ましい。半減期が1分となる分解温度が50~120℃である有機過酸化物としては、ジアシルパーオキサイド化合物、パーカボネート化合物(分子骨格中に下記構造式(1)で表される構造を有する化合物I)やアルキルパーエステル化合物(下記構造式(2)で表される構造を有する化合物II)等があげられる。



【0012】構造式(1)で表される構造を有する化合物Iとしては、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカルボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカルボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカルボネート、ジミリスチルパーオキシカルボネート等があげられる。構造式(2)で表される構造を有する化合物IIとしては、1,1,3,3-テトラメチルブチルネオデカノエート、α-クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート等があげられる。これらの有機過酸化物(C)のうち、好ましいのは、パーカボネート化合物(分子骨格中に構造式(1)で表される構造を有する化合物I)である。というのも、パーカボネート化合物は分解してラジカルを発生した後、ポリプロピレン樹脂からプロトンを引き抜く作用を有するからである。

20

30

40

50

【0013】本発明における樹脂組成物には、その目的、効果を大きく阻害しない範囲で、スチレンやジビニルベンゼン等の電子供与性化合物を配合することが可能である。また、一般にポリプロピレン樹脂に添加される公知の物質、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、中和剤等をさらに配合することも可能である。

【0014】本発明での製造法としては、樹脂同士あるいは樹脂と固体もしくは液体の添加物を混合するための公知の各種方法が採用可能である。好ましい例としては、各成分の全部もしくはいくつかを組み合わせて別々にヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ブレンダー等により混合して均一な混合物とした後、該混合物を混練する等の方法を挙げることができる。混練の手段とし

(4)

5

ては、バンバリーミキサー、プラストミル、プラベンダー、プラストグラフ、一軸又は二軸の押出機等の従来公知の混練手段が広く採用可能である。特に好ましいのは、一軸又は二軸押出機を用い、予め十分に予備混合したポリプロピレン樹脂、不飽和カルボン酸化合物及び／又はその誘導体、有機過酸化物を押出機の供給口より供給して混練を行う方法である。というのも、本方法では連続生産が可能であり、生産性が向上するからである。混練機の混練を行う部分の温度は（例えば、押出機ならシリンドー温度）、100～300℃、好ましくは160～250℃である。温度が低すぎるとグラフト量が向上しない場合があり、また、温度が高すぎると樹脂の分解が起こる場合がある。混練時間は、0.1～30分間、特に好ましくは0.5～5分間である。混練時間が短すぎると十分なグラフト量は得られない場合があり、また、混練時間が長すぎると樹脂の分解が起こる場合がある。

## 【0015】

【実施例】以下実施例により、本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明を逸脱しない限りこれら実施例に限定されるものではない。

【評価用サンプルの調製法】実施例及び比較例における評価用サンプルの製造には、東洋精機製二軸押出機2D 25-S (L/D = 25, シリンダー径 = 20 mm) を用いた。シリンダー温度は200℃に設定し、スクリュー回転数は70 rpmで行った。実施例及び比較例における評価方法について以下に示す

## (1) MFR

JIS K 7210に準拠し、温度230℃、荷重2.1 Nで測定した。

## (2) マレイン酸グラフト量

サンプル1.0 gをキシレン100 mlに溶解した。サンプルの溶液をメタノール1000 mlに攪拌しながら滴下してサンプルを再沈殿させて回収した。回収したサンプルを真空乾燥した後(80℃、8時間)、熱プレスにより厚さ100 μmのフィルムを作成した。この作成したフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し、1780

(4)

6

c m<sup>-1</sup>付近の吸収よりマレイン酸グラフト量を定量した。

## 【0016】実施例1

ポリプロピレン樹脂のパウダー ([η] = 3.0、エチレン含量0.2重量%) 100重量部に、無水マレイン酸1.0重量部、スチレン1.0重量部、ジセチルバーオキシジカルボネート0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、酸化防止剤テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.3重量部を添加して十分に予備混合後、二軸押出機の供給口より供給して混練を行い、サンプルを得た。条件及び評価結果を表1に示した。

## 【0017】実施例2

有機過酸化物、無水マレイン酸、スチレンの添加量を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

## 【0018】比較例1

有機過酸化物を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして評価を行った。このサンプルを有機過酸化物を添加しない場合の基準とした。

## 【0019】比較例2

有機過酸化物の種類を1,3-ビス(t-ブチルバーオキシイソプロピル)ベンゼンに変更し、有機過酸化物、無水マレイン酸、スチレンの添加量を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

## 【0020】比較例3

有機過酸化物、無水マレイン酸、スチレンの添加量を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にしてサンプルの製造を行った。しかし、MFRの上昇が著しいために安定してストランドが引けず、サンプルは得られなかった。

## 【0021】

## 【表1】

(5)

7

8

	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	1	2	3
<b>配合 (重量部)</b>					
(A)ポリプロピレン樹脂	100	100	100	100	100
(B)無水マレイン酸	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0
(C)有機過酸化物					
化合物 <sup>*1</sup>	C-1	C-1	-	C-2	C-2
量	0.05	0.50	-	0.05	0.50
マレイン酸	1.0	-	1.0	1.0	-
<b>評価結果</b>					
MFR g/10min.	0.5	0.2	0.6	3.4	-
マレイン酸グラフト量 wt%	0.24	0.24	-	0.18	-

\* 1 有機過酸化物

C-1 : ジセチル パーオキシカルボネート (半減期が1分となる温度 = 99°C)

C-2 : 1, 3-ビス (t-ブチル パーオキシソブロピル) ベンゼン (半減期が1分となる温度 = 183 °C)

## 【0022】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、分子量の低下が少なく、酸のグラフト量が多く、かつ生産性の優れた酸変性ポリプロピレン樹脂の製造法を提供することができた。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AA01Q AA02Q AA03P AA04Q  
 AA08Q AA15Q AA16Q AA17Q  
 AA18Q AA21Q BA16H BA17H  
 BA20H BA35H BC54H BC55H  
 BC66H CA01 CA04 CA31  
 HA61 HC28 HC29 HC30 HC34  
 HC36 HC39 HC50 HC63 HE17  
 HF01 HG01